

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification: C08J 7/04, B60R 13/00, C09D 5/03 -	A1	(11) International Publication Number: WO 00/08094 (43) International Publication Date: 17 February 2000 (17.02.2000)
(21) International Application Number: PCT/EP99/05181 (22) International Filing Date: 21 July 1999 (21.07.1999) (30) Priority Data: 198 35 194.1 04 August 1998 (04.08.1998) DE (60) Parent Application or Grant BASF COATINGS AG [/]; (). BLUM, Rainer [/]; (). HINTZE-BRÜNING, Horst [/]; (). LASSMANN, Walter [/]; (). STEGEMANN, Klaus, Dieter [/]; (). BLUM, Rainer [/]; (). HINTZE-BRÜNING, Horst [/]; (). LASSMANN, Walter [/]; (). STEGEMANN, Klaus, Dieter [/]; (). FITZNER, Uwe; ().		Published
(54) Title: FILM AND THE USE THEREOF FOR COATING SHAPED PARTS. (54) Titre: FILM ET SON UTILISATION POUR LE REVETEMENT DE PIÈCES MOULÉES (57) Abstract The invention relates to a film comprising at least one support layer and at least one lacquer coat deposited thereon, whereby at least one layer is provided which is based on a radiation-hardenable powder lacquer or on a radiation-hardenable powder lacquer dispersion. (57) Abrégé La présente invention concerne un film comportant au moins une couche porteuse sur laquelle est appliquée au moins une couche de vernis, au moins une couche à base d'un vernis pulvérulent ou d'une dispersion de vernis pulvérulent étant présente.		

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C08J 7/04, C09D 5/03 // B60R 13/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/08094
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05181		(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1999 (21.07.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 35 194.1 4. August 1998 (04.08.98) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Rainer [DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, D-67069 Ludwigshafen (DE). HINTZE-BRUNING, Horst [DE/DE]; Thomas-Mann-Weg 9, D-48165 Münster (DE). LASSMANN, Walter [DE/DE]; Hülsebrockstrasse 32, D-48165 Münster (DE). STEGE-MANN, Klaus, Dieter [DE/DE]; Wiclandstrasse 85, D-48165 Münster (DE).			
(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D-40878 Ratingen (DE).			
(54) Title: FILM AND THE USE THEREOF FOR COATING SHAPED PARTS			
(54) Bezeichnung: FOLIE UND DEREN VERWENDUNG ZUR BESCHICHTUNG VON FORMTEILEN			
(57) Abstract			
The invention relates to a film comprising at least one support layer and at least one lacquer coat deposited thereon, whereby at least one layer is provided which is based on a radiation-hardenable powder lacquer or on a radiation-hardenable powder lacquer dispersion.			
(57) Zusammenfassung			
Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie umfassend wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht, wobei wenigstens eine Schicht auf Basis eines strahlenhärtbaren Pulverlacks oder einer strahlenhärtbaren Pulverlackdispersion vorhanden ist.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LD	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TC	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Description

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

5

10

Folie und deren Verwendung zur Beschichtung von Formteilen

15

10 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie mit wenigstens einer Trägerschicht und wenigstens einer Lackschicht.

20

Die Anwendung von Folien zur Beschichtung von Automobilaussenteilen ist insbesondere durch Fortschritte in der Thermoverformung und in der Technik der „In Mold Decoration“ von Kunststoffformteilen von zunehmendem Interesse. (E. Bürkle in Kunsstoffe 87 (1997), 320-328; Modern Plastics International Band 11, 1997, 33-34, G. Steinbichler und J. Gleßauf in Kunsstoffe 87 (1997), 1262-1270).

25

30

Stand der Technik sind mehrschichtige Folien, deren Klarschicht aus thermoplastischen Polymeren, z. B. Polyvinylidenfluorid (PVdF) besteht. Solche Folien sind beispielsweise als „In-Mold Surfacin Film“ von 3M/REXAM kommerziell erhältlich. In WO94/09983 und EP 361823 /AVERY DENNISO Corp.) sind mehrschichtige Folien beschrieben, deren Klarschichten aus PVdF / Polyacrylat-Mischungen bestehen und deren pigmentierten Farbschichten auf Basis PVdF oder Polyvinylchlorid über eine Verbindungsschicht bzw. direkt darauf appliziert sind. Über eine Klebeschicht werden diese Verbünde auf das zu folierende Formteil appliziert, nachdem zuvor eine optionale Trägerschicht entfernt wurde. Nachteilig ist bei diesen Folien der hohe Halogengehalt von ca. 60 Gew.-% (Ökologie und Preis) sowie die unzureichenden Gebrauchseigenschaften der sehr weichen Klarschichten. Zudem werden die PVdF-basierenden Schichten mangels ausreichender Extrudiergängigkeit bevorzugt aus organischer Lösung heraus appliziert, was zu einer vorgegebenen Beschichtungsfolge von 1. Klarschicht, 2. Basisschicht zwingt, um Anlösungserscheinungen in der einer zuerst

35

40

45

50

55

5

2

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5 applizierten, unteren effektgebenden Schicht und damit Farbton- und
Effektänderungen zu vermeiden. Bekannt sind weiterhin Klarschichten aus
thermoplastischem Polymethylmethacrylat (PMMA), die bevorzugt durch
Coextrusion mit der Trägerschicht und/oder Basisschicht erhalten werden (A.
Grefenstein in Kunststoffe 87 (1997), 1332-1343). Diese neigen aber
10 aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur zur Sprödigkeit bzw.
benötigen enge Verarbeitungsfenster für das Verrformen und Handling der
Folien. Zudem entsprechen einige Gebrauchseigenschaften solcher
Schichten nicht den Anforderungen, die an hochwertige Klarschichten gestellt
werden.

15 In der EP 251 546 wird ein Verfahren zum Beschichten von Automobilteilen
mit einer lackierten Folie beschrieben. Die Folie enthält einen zuvor thermisch
ausgehärteten, farbigen Lack. In der EP 361 351 wird dieses Verfahren mit
strahlenhärtbaren Lacken umgesetzt, um die thermoplastischen Trägerfolien
20 nicht durch hohe Temperaturen zu deformieren.

Das technische Problem besteht darin, die Folieneigenschaften im
Ausgangszustand (auf der Rolle – nichtfließend, nichtklebrig, blockfrei) mit
der notwendigen Thermoverformbarkeit der Folie während der Verarbeitung
25 (Dehnungen mit mehr als 100%) sowie den erwünschten
Gebrauchseigenschaften des folierten Gegenstands (insbesondere die
mechanische Festigkeit und Chemikalienresistenz) zu kombinieren. In der
Patentliteratur sind zur Lösung Ansätze beschrieben, bei denen Folien
hergestellt und verarbeitet werden, die in meist einer Schicht eine latente
30 Härtebarkeit aufweisen, und nach der Applikation der Folie zur Aushärtung
gebracht werden.

5

3

10

15

5 In WO96/10059 sind zweischichtige, latent thermohärtbare, in der Schmelze fließfähige Folien beschrieben, die zur Abdichtung von metallischen Fügestellen im Automobilbau eingesetzt werden. Beim Erwärmen dehnt sich die untere Schicht aus, die obere zerfließt und umschließt nach erfolgter Härtung die untere Schicht.

10

20

25

30

35

40

45

50

55

Die Schrift DE 196 33 959 beschreibt ein Verfahren zur strahleninduzierten Härtung einer Schutzschicht, die zuvor als äußere Schicht einer vorgeformten, mehrschichtigen Zierfolie in der Spritzgußform mit einem thermoplastischen Kunststoff hinterspritzt wurde. Die Harzzusammensetzung der Schutzschicht im ungehärteten Zustand besteht aus einer acrylcopolymeren Hauptkette mit einer Glasübergangstemperatur von 40 bis 120°C und einem mittleren Molekulargewicht (Mw) von vorzugsweise 45000 bis 80000 sowie mindestens einer (meth)acrylfunktionellen Seitenkette, das mit einem mindestens trifunktionellen Vernetzer mit (Meth)acryloylgruppen und einem Photoinitiator versehen ist.

Durch den hohen Glasübergangspunkt und der vergleichsweise geringen Funktionalität an (Meth)acryloylgruppen des Polymers in der Schutzschicht sind die erhaltenen Filme nach der erfindungsgemäßen Bestrahlung der applizierten Zierfolie in den Gebrauchseigenschaften unzureichend für die hohen Anforderungen, die an Automobilaussenteile gestellt werden. Zudem kann aufgrund der hohen Molekulargewichte des Hauptpolymers eine Applikation nur aus organischer Lösung erfolgen. Zudem können die im Automobilbau vorhandenen hohen Erwartungen mit den in der Schrift vorgeschlagenen einschichtigen Lösungen nicht erfüllt werden.

30

In den Schriften DE 196 54 918 sowie DE 196 28 966 C1 wird vorgeschlagen, einen Lackfilm auf dem Folienverbund teilzuhärten, der dann mit einer Glasübergangstemperatur von kleiner 40°C, insb. kleiner 30°C klebefrei zu

5

4

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5 verarbeiten (d. h. aufzurollen) ist und bei Temperaturen geringfügig oberhalb
des Glaspunktes thermoverformt werden kann. Das dann folierte Fertigteil mit
der o. g. Schicht wird dann mit elektromagnetischer Strahlung endgehärtet,
um die Gebrauchseigenschaften sicherzustellen. Als Materialien für die so
applizierte und verarbeitete Außenschicht (=Klarschicht) werden
10 Phosphazene, Polyacrylate und Polyurethane als polymere „Bindemittel“
vorgeschlagen und beansprucht.

Als Nachteil der beschriebenen Lösung kann genannt werden, daß der nicht-
bzw. teilgehärtete Film eine geschlossene Schicht darstellen soll, deren
Glasübergangstemperatur zur gleichzeitigen Gewährleistung der
15 Blockfestigkeit (Klebefreiheit) und der Tiefziehfähigkeit (Verformbarkeit) in
einem bestimmten, sehr niedrigen Temperaturbereich liegen soll. Somit stellt
die Lösung einen klassischen Kompromiss dar, um gegenläufigen
physikalischen Anforderungen (Klebefreiheit und Dehnbarkeit) gerecht zu
werden. Die Freiheitsgrade zur Auswahl geeigneter Materialien sind demnach
20 sehr gering.

Es besteht somit Bedarf nach mehrschichtigen Folien zur Kaschierung von
Automobilaussenteilen, die möglichst lösemittelfrei und ohne Einsatz
halogenierter, thermoplastischer Polymere hergestellt werden können die als
25 blockfeste und nicht fließende wickelbare Rohware bevorratet werden
können die während der Verarbeitung zu Verformlingen tiefgezogen und
während oder nach dem Applizieren auf das Werkstück – entweder
vakuumunterstütztes Aufkaschieren oder durch Hinterspritzen mit
thermoplastischen Kunststoffen in einer Form – zu glatt verlaufenen Filmen
30 vernetzbar sind und deren optisches Erscheinungsbild (Farbton und
Effektpalette der bekannten Fahrzeuglacke) sowie deren
Gebrauchseigenschaften den derzeitigen Anforderungen der
Automobilindustrie an Lacksysteme gleichkommen.

5

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Folienverbund umfassend eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht zur Verfügung zu stellen, der nicht mehr die aufgezeigten Probleme aufweist.

10

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß wenigstens eine Lackschicht auf Basis eines strahlenhärtbaren Pulverlacks oder einer strahlenhärtbaren Pulverlackdispersion vorhanden ist.

15

Erfindungsgemäß kann die Schicht auf Basis des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion direkt auf die Trägerschicht aufgetragen werden. Vorzugsweise wird eine Schicht auf Basis eines Flüssiglacks aufgebracht, auf die der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion geschichtet werden. Zusätzlich können eine Füllerschicht sowie eine abziehbare Deckfolie vorhanden sein. Demgemäß ergibt sich erfindungsgemäß ein Folienverbund mit einer Trägerschicht, ggf. einer Füllerschicht, ggf. einer Flüssiglackschicht, einer Schicht auf Basis eines strahlenhärtbaren Pulverlacks oder einer strahlenhärtbaren Pulverlackdispersion und ggf. einer transparenten Kunststoffolie.

25

Beispielsweise können auch folgende Varianten in Betracht kommen:

1. ggf. Kleberschicht, Trägerfoliensicht, ggf. Füller (Primer), pigmentierte Flüssiglackschicht, Pulverlacklackschicht, ggf. abziehbare Folie.

30

2. Abziehbare Folie, Pulverlacklackschicht, pigmentierte Flüssiglackschicht, ggf. Füller (Primer) und/oder Kleber, ggf. abziehbare Folie

5

6

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5 Als Material für die Schicht auf Basis eines Pulverlacks eignen sich prinzipiell
alle aus der Lackchemie bekannten UV-Pulverlackbindemittel. Die Auswahl
richtet sich nach den anwendungsspezifischen Anforderungen, z. B. die
Witterungs- und UV-Beständigkeit, Eigenfarbe etc.. Erfindungswesentlich sind
die Anforderungen an das Schmelzverhalten der strahlenhärtbaren Teilchen
und an die Fähigkeit zur chemischen, weitgehend emissionsfreien
Vernetzung in der Schmelze. Bevorzugt werden Pulverlacke und wäßrige
Suspensionen von UV-härtbaren Polymerpulvern nach bekannten Verfahren
erzeugt und verarbeitet.

15 Vorzugsweise kommen erfindungsgemäße Pulverlacke in Betracht, die
mittels ultravioletter Strahlung, Infrarotstrahlung oder Elektronenstrahlen
härtbar sind. Bevorzugt ist insbesondere die UV-Strahlung. Als UV-härtbare
Pulverlacke kommen die nach dem Stand der Technik bekannten Bindemittel
in Frage. Hierzu zählen z. B.:

- 20
- Ungesättigte Polymere verschiedenster Polymertypen mit 0,5-3,5
Doppelbindungen auf Molgewicht 1000, die durch polymeranaloge
Umsetzung von Polymeren mit ungesättigten Stoffen erhalten werden
(DE 24 36 186).
 - 25 - Polymethacrylate mit niedrigem Molekulargewicht (500-2500) und
enger Verteilung, die durch anionische Polymerisation erhalten und
durch polymeranaloge Umsetzung mit Doppelbindungen
funktionalisiert werden (US 4, 064, 161).
 - Blends aus festen Epoxyacrylaten durch Umsetzung von
30 Diepoxyharzen mit Acrylsäure und teilkristallinen festen
Polyesteracrylaten aus carboxylterminierten Polyester durch
Umsetzung mit Glycidylacrylaten (US 4, 129, 488)

5

7

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

- 5 - Ungesättigte Polyurethanacrylate mit Schmelzbereich von 50-180°C (EP 410 242).
- Blends mit ungesättigten Polyurethanacrylaten mit ungesättigten kristallinen Polyestern zur Verbesserung der Blockfestigkeit (EP 585 742)
- 10 - Blends aus ungesättigten Polyestern oder Polyacrylaten mit Polyurethan-Vinylether (EP 636 669).
- Funktionelle Polyacrylate aus olefinisch ungesättigten Monomeren durch Umsetzung funktionell komplementärer Polyacrylate (EP 650 978).
- 15 - Ausführungsform zu EP 650 978, wobei die Basispolymeren in einer Hochtemperaturpolymerisation hergestellt werden (EP 650 985).
- Doppelbindungsfreie Polyacrylate werden über eine H-Übertragung auf photochemisch angeregte, copolymere Fotoinitiatoren vom Norrish-Typ II vernetzt (DE 44 13 436).
- 20 - Doppelbindungsfreie Polyacrylate mit Dihydrodicyclopentadienolacrylat werden über eine H-Übertragung auf photochemisch angeregte, copolymere Fotoinitiatoren vom Norrish-Typ II vernetzt (DE 196 00 147).
- 25 - Der Pulverlack kann eine oder mehrere der genannten Stoffe enthalten. Seine Herstellung kann nach den dort genannten Methoden erfolgen, ohne daß die erfindungsgemäße Auswahl an Pulverlacken auf Stoffe dieser Schriften beschränkt ist. Die Materialteilchen der erfindungsgemäß eingesetzten Pulverlacke haben vorzugsweise einen Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 120°C.

5 Zur Auslösung der Strahlenhärtungsreaktion können die Pulverlacke die
10 bekannten UV-Initiatoren und Coinitiatoren (Norrish I- and Norrish II- Typen)
enthalten.

Die für die UV-Vernetzung benötigten Fotoinitiatoren sind in der Regel in den
15 Pulverlacken enthalten und werden in der Regel ausgewählt aus den nach
10 dem Stand der Technik bekannten Stoffen. Die Polymeren können aber auch
ohne Fremdinitiatoren unter UV-Licht selbstvernetzend sein; Beispiele solcher
UV-härtbarer Polymeren werden z. B. genannt in US 5,558,911 oder DE 196
20 00 147 A 1 oder DE 197 01 124. Ohne zugesetzte Fotoinitiatoren sind
Polymere laut DE 44 13 436 UV-härtbar. Zu besonders gut vernetzten Filmen
15 führen die Mischungen von ungesättigten Polymeren und Polymeren laut DE
44 13 436 mit besonders hohem Anteil an photochemisch anregbaren,
25 copolymeren Fotoinitiatoren vom Norrish-Typ II., die dabei als polymere
Fotoinitiatoren fungieren.

Die Pulverlacke können aus einheitlichen Bindemitteln oder aus Blends
30 verschiedener Bindemittel bestehen, wobei nicht alle Bestandteile UV-
vernetzbar sein müssen. Es kann auch günstig sein, UV-härtbare Bindemittel
in Kombination mit thermisch härtbaren Bindemitteln zu verwenden, dabei
35 kommt es zur Ausbildung sich durchdringender Netzwerke mit besonders
günstigen Filmeigenschaften.

25 Zusätzlich können demgemäß die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverlacke
Vernetzer enthalten, so daß die photochemische Härtung noch durch eine
40 thermische Vernetzung ergänzt werden kann.

30 Als Vernetzer sind Carbonsäuren, insbesondere gesättigte, geradkettige,
45 aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 C-Atomen im Molekül geeignet.
Ganz besonders bevorzugt wird Dodecan-1,12-dicarbonsäure eingesetzt. Zur
Modifizierung der Eigenschaften der fertigen Pulverlacke können ggf.

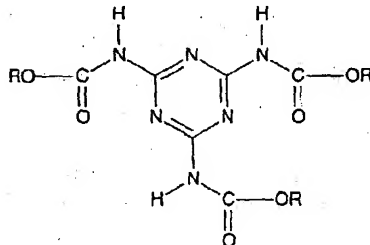
5 noch andere Carboxylgruppen enthaltende Vernetzer eingesetzt werden. Als
10 Beispiele hierfür seien gesättigte verzweigte oder ungesättigte geradkettige
Di- und Polycarbonsäuren sowie Polymere mit Carboxylgruppen genannt.

15 Ferner sind auch Pulverklarlacke geeignet, die einen epoxifunktionellen
10 Vernetzer und ein säurefunktionelles Bindemittel enthalten.

Ein weiteres Beispiel sind Tris(Alkoxy-carbonylamino)Triazine gemäß der US-
20 PS 4, 939, 213, der US-PS 5, 084, 541 und der EP 0 624 577.

Hierbei handelt es sich um Tris(Alkoxy-carbonylamino)Triazine der Formel

15 Hierbei handelt es sich um Tris(Alkoxy-carbonylamino)Triazine der Formel



20 wobei R=Methyl-, Butyl-, Ethylhexyl-Gruppen bedeuten. Ebenso können
40 Derivate der genannten Verbindungen zum Einsatz kommen.

Bevorzugt sind die Methyl-, Butyl-Mischester. Diese haben gegenüber der
45 reinen Methylestern den Vorzug der besseren Löslichkeit, in
25 Polymerschmelzen und Butyl-Ethylhexyl-Mischester. Bevorzugt sind
erfindungsgemäß auch die reinen Butylester.

5

Die Tris(Alkoxy-carbonylamino)Triazine und deren Derivate können erfindungsgemäß auch im Gemisch mit herkömmlichen Vernetzungsmitteln eingesetzt werden (Komponente C). Hier kommen insbesondere von den Tris(Alkoxy-carbonylamino)Triazinen verschiedene blockierte Polyisocyanate in Betracht.

10

Ebenso sind Aminoplastharze z.B. Melaminharze, einsetzbar. Derartige Harze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vielen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten. Aminoplastharze sind Kondensationsprodukte aus Aldehyden, insbesondere Formaldehyd und beispielsweise Harnstoff, Melamin, Guanamin und Benzoguanamin. Die Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolgruppen, die in der Regel teilweise oder vollständig mit Alkoholen verethert sind.

15

Im übrigen können auch alle anderen, geeigneten, nach dem Stand der Technik bekannten Vernetzungsmittel in Betracht kommen. Bei der Auswahl ist jedoch darauf zu achten, daß keine nennenswerten Kondensationsprodukte während der thermischen Folgeschritte entstehen dürfen, wenn diese nicht entweichen können (z.B. in der Spritzgußform oder unter einer Schutzfolie).

25

Als säurefunktionelles Bindemittel sind beispielsweise saure Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Säuregruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Säuregruppe im Molekül enthält, herstellbar sind.

30

Das epoxidgruppenhaltige Bindemittel bzw. der carboxylgruppenhaltige Vernetzer und das Carboxyl- bzw. das Bindemittel werden üblicherweise in

50

55

5 einer solchen Menge eingesetzt, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen 0,5 bis
10 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen. Die
Menge an vorliegenden Carboxylgruppen kann durch Titration mit einer
alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden.

15 10 Erfindungsgemäß kann das Bindemittel vinylaromatische Verbindungen,
insbesondere Styrol enthalten. Um die Gefahr der Ribbildung zu begrenzen,
liegt der Gehalt vorzugsweise jedoch nicht über 35 Gew.-%. Bevorzugt
20 werden 10 bis 25 Gew.-%.

25 15 Die festen Pulverlacke können ggf. einen oder mehrere geeignete
Katalysatoren für die Aushärtung enthalten. Geeignete Katalysatoren sind
Phosphoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren, quaternäre
Ammoniumverbindungen Amine, Imidazol und Imidazolderivate. Die
30 Katalysatoren werden im allgemeinen in Anteilen von 0,001 Gew.-% bis etwa
2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Epoxidharzes und des
Vernetzungsmittels, eingesetzt.

35 Beispiele für geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind
Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid,
25 Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-
Essigsäurekomplex, Tetraäthylphosphoniumiodid, Tetra-
äthylphosphoniumbromid und Tetraäthylphosphonium-Acetat-
40 Essigsäurekomplex. Diese sowie weitere geeignete Phosphonium-
Katalysatoren sind z.B. beschrieben in US-PS 3,477,990 und US-
30 PS 3,341,580.

45 Geeignete Imidazol-Katalysatoren sind beispielsweise 2-Styrylimidazol, 1-
Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol und 2-Butylimidazol. Diese sowie
50

5 weitere Imidazol-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in dem belgischen
10 Patent Nr. 756,693.

Außerdem können die festen Pulverlacke ggf. noch Hilfsmittel und für
15 strahlenhärtbare Lacke typische Additive enthalten. Beispiele hierfür sind
10 Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV- Stabilisatoren, UV-Absorber,
Radikalfänger, Rieselhilfen und Entgasungsmittel, wie beispielsweise
Benzoin.

20 Die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverlacke werden bevorzugt als
15 Klarlack eingesetzt und bilden nach der Übertragung auf die zu lackierenden
Substrate die Oberfläche der Lackierung. Sie können aber auch farbig
25 pigmentierte Bindemittel enthalten; dabei muß bei Härtung mit UV-Licht bei
der Wahl der Pigmente und der Fotoinitiatoren auf eine Abstimmung in Bezug
30 auf Transparenz der Pigmente, Absorption der Fotoinitiatoren und Spektrum
20 der Strahlenquellen geachtet werden, diese Zusammenhänge sind dem
Lackfachmann bekannt.

35 Die Herstellung der festen UV-Pulverlacke erfolgt nach bekannten Methoden
(vgl. z.B. Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG,
25 "Pulverlacke", 1990) durch Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise
mittels eines Extruders, Schneckenkneters u.ä.. Nach Herstellung der
40 Pulverlacke werden diese durch Vermahlen und ggf. durch Sichten und
Sieben für die Dispergierung vorbereitet.

Die mittlere Kerngröße des enthaltenen Pulverlacks liegt zwischen 200 und 1
30 µm, vorzugsweise 3 und 50 µm, insbesondere weniger als 20 µm. Höchst
45 bevorzugt sind 3 bis 10 µm.

5 Die UV-Pulverlacke können auch als wäßrige Dispersion vorliegen.
10 Vorzugsweise enthält diese eine Komponente A in Form des festen UV-
Pulverlacks und eine wäßrige Komponente B. Besonders bevorzugt werden
wäßrige Pulverlackdispersionen eingesetzt, enthaltend
eine feste, pulverförmige Komponente A und eine wäßrige Komponente B,

15 10 wobei
Komponente A ein Pulverlack ist enthaltend die oben beschriebenen
strahlenhärter Bindemittel, ggf. Vernetzungsmittel und ggf. Katalysatoren,
20 Hilfsstoffe, pulverlacktypische Additive, wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel,
UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien.

15 15 Zur Herstellung der Dispersion erfolgt eine Dispergierung der Komponente A
in einer wässrigen Komponente B. Die kontinuierliche Phase ist vorzugsweise
Wasser. Ggf. enthält Komponente B weitere Bestandteile, durch die die
erfindungsgemäßen Pulverlacke dispergiert und die Dispersion stabilisiert
30 20 wird. Durch weitere Hilfsstoffe können die erforderlichen
anwendungstechnischen Eigenschaften hergestellt werden. Demgemäß
können in Komponente B ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe,
Entschäumungsmittel, Fotoinitiatoren, Dispergiemittel, Netzmittel,
35 35 vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiemittel, Antioxidation, UV-
25 Absorber, Radikalfänger, Lösemittel, Verlaufsmittel, Bioxide und
Wasserrückhaltungsmittel vorhanden sein.

40 In Komponente B können ferner ionische und/oder nichtionische monomere
und/oder polymere Tenside und Schutzkolloide enthalten sein. Die Auswahl
erfolgt dabei unter Berücksichtigung der lacktechnischen Anforderungen an
30 45 die gehärteten Filme. Als günstig hat sich die Verwendung von polymeren
Stoffen erwiesen, die den Komponenten A chemisch ähnlich sind und bei der
UV-Härtung mit den in den Komponenten A enthaltenen Bindemitteln
covernetzen können. (Stoffe dieser Art sind z. B. Verbindungen auf Basis von

- 5 Polyacrylaten). Vorzugsweise handelt es sich um Polyacrylateschutzkolloide
10 die aus (Meth)-Acrylaten durch Copolymerisation mit (Meth)-Acrylsäure
erhalten werden und bei denen ein Teil der Carboxylgruppen mit Glycidyl-
(meth)acrylat umgesetzt wird und ein weiterer Teil mit Stickstoffbasen
15 neutralisiert wurde.
- 10 Besonders geeignet sind auch doppelbindungsfreie Bindemittel laut z. B. DE
44 134 36 und/oder DE 196 00 147 die mit Anteilen von (Meth)- Acrylsäure
polymerisiert wurden und die dann ganz oder zum Teil mit Stickstoffbasen
20 neutralisiert wurden. Auch die Verwendung bindemittelähnlicher
Dispergatoren die basische Gruppen aufweisen und mit Säuren(teil)-
15 neutralisiert wurden ist erfindungsgemäß bevorzugt. Ein Vorzug der
vorliegenden Erfindung besteht darin, sowohl kationische als auch anionische
25 Stabilisierungen frei wählen zu können und z. B. das kostengünstigste oder
chemisch leichter durchzuführende Prinzip wählen zu können, ohne daß auf
die Chemie der Vernetzungsreaktion Rücksicht genommen werden muß. So
30 sind z. B. die Bindemittel nach DE 44 134 36 und DE 196 00 147 gegen die
meisten chemischen Reaktionen inert und werden nur durch energiereiche
Bestrahlung vernetzt.
- Für die erfindungsgemäße Dispersion auf Basis von Polyurethanen sind
35 Polyurethanschutzkolloide geeignet, die aus Isocyanaten, Polyolen,
25 Hydroxycarbonsäuren und Hydroxy-(meth)acrylaten und/oder
Hydroxyvinylethern erhalten und mit Stickstoffbasen (teil-)neutralisiert
werden. Die genannten Schutzkolloide haben eine gute dispergierende und
40 häufig auch erwünschte verdickende Wirkung und werden bei der UV-
Härtung mit den verschmolzenen Pulverteilchen covernetzt, woraus
30 außergewöhnlich wetterbeständige Lackierungen resultieren.
- 45 Es kommen aber auch kommerziell zugängliche Stoffe in Frage, wie
anionische und kationische Seifen, nichtionische Tenside z. B. aus Basis von
Polyoxyethylen/-propylen-Blockpolymeren oder Polyoxyethylenfettsäure-
- 50
- 55

5 estern. Geeignet sind auch Polyvinylpyrrolidon- und Polyvinylalkohol-
10 Schutzkolloide, die gut stabilisierend und verdickend wirken. Die Auswahl,
ggf. auch Kombination von verschiedenen Stoffen ist eine
Optimierungsaufgabe, die dem Fachmann bekannt ist und erfolgt im Einzelfall
15 nach den Anforderungen an die Dispersion, z. B. was Pumpfähigkeit,
10 Fließverhalten, Viskosität oder Lagerbedingungen betrifft oder den
Anforderungen an den gehärteten Lack, z. B. bezüglich Wetterbeständigkeit,
Überlackierbarkeit, Glanz und Zwischenhaftung.

20 Die Bindemittel können pigmentiert oder unpigmentiert sein bzw. ohne oder
mit Farbstoffen versehen sein. Bevorzugt sind jedoch unpigmentierte
15 Bindemittel zur Herstellung von Pulverlacken.

25 Als weiteren wesentlichen Bestandteil enthält die wässrige Komponente B der
Pulverlackdispersion wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker a).
Bevorzugt werden nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) eingesetzt. Das gilt
30 insbesondere, wenn pH-Werte von 4-7 einzuhalten sind.
20 Strukturmerkmale solcher Assoziativ-Verdicker a) sind:

35 aa) ein hydrophiles Gerüst, das eine ausreichende Wasserlöslichkeit
sicherstellt und

25 ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im
wässrigen Medium fähig sind.

40 Als hydrophobe Gruppen werden beispielsweise langkettige Alkylreste, wie
z.B. Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Reste, oder Alkarylreste, wie z.B.

30 Octylphenyl- oder Nonylphenyl-Reste eingesetzt.

45 Als hydrophile Gerüste werden vorzugsweise Polyacrylate, Celluloseether
oder besonders bevorzugt Polyurethane eingesetzt, die die hydrophoben
Gruppen als Polymerbausteine enthalten.

5 Ganz besonders bevorzugt sind als hydrophile Gerüste Polyurethane, die Po-
lyetherketten als Bausteine enthalten, vorzugsweise aus Polyethylenoxid.
10 Bei der Synthese solcher Polyetherpolyurethane dienen die Di- und oder Po-
lyisocyanate, bevorzugt aliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt ggf.
alkylsubstituiertes 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, zur Verknüpfung der
15 Hydroxylgruppen-terminierten Polyetherbausteine untereinander und zur
10 Verknüpfung der Polyetherbausteine mit den hydrophoben
Endgruppenbausteinen, die beispielsweise monofunktionelle Alkohole
und/oder Amine mit den schon genannten langkettigen Alkylresten oder
20 Aralkylresten sein können.

15 Zu den bevorzugt in Komponente B einsetzbaren Dispergierhilfsmitteln
25 zählen u. a. Polyurethane.

Diese können vorzugsweise aus

1. wenigstens einer organischen Komponente mit wenigstens zwei reaktiven
20 Wasserstoffatomen,
2. einem monofunktionalen Ether und
3. einem Polyisocyanat
bestehen.

25 Die organische Komponente der Polyurethanzusammensetzung umfaßt ein
Polyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische
davon. Ggfs. kann ein trifunktionales Hydroxylgruppen enthaltendes
40 Monomer eingesetzt werden.

30 In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polyurethan

1. wenigstens eine organische Komponente mit wenigstens zwei reaktiven
Wasserstoffatomen,
2. einen nicht-ionischen Stabilisator der hergestellt wird durch Reaktion
i. eines monofunktionalen Polyethers mit einer Polyisocyanat enthaltenden
35 Komponente zur Erzeugung eines Isocyanatzwischenproduktes und

5

17

10

- 5 ii. einer Komponente mit wenigstens einer aktiven Amin- und wenigstens
zwei
 aktiven Hydroxylgruppen und
3. wenigstens einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente.

15

- 10 Die organische Komponente umfaßt vorzugsweise Polyetherpolyesterpolyol,
ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon.

20

- Die Polyesterkomponente kann hergestellt werden durch Reaktion
wenigstens einer Dicarbonsäure und wenigstens einer Alkoholkomponente,
15 wobei der Alkohol wenigstens zwei Hydroxylgruppen enthält. Die
Carbonsäurekomponente enthält zwei oder mehr Carboxylgruppen.

25

- Zusätzlich zu den Carbonsäuren kann das Polyesterharz auch ein oder mehr
niedermolekulare Diole oder Triole enthalten. Einsetzbar ist grundsätzlich
20 jedes Polyol.

30

- Die eingesetzten Polyesterharze oder Gemische der Polyesterharze
enthalten vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen. Dies wird bewirkt
durch Zusatz eines Überschusses an Polyolen.

25

35

- Zur Synthese der Polyester können sowohl Monocarbonsäuren als auch
Monoalkohole eingesetzt werden. Vorzugsweise sind die Monocarbonsäuren
und/oder Monoalkohole jedoch in einer sehr geringen Gewichtsmenge in dem
Polyesterharz enthalten.

40

30

- Die vorzugsweise eingesetzten Polyesterdiolkomponenten umfassen
zwischen 20 und 80 Gew.-% des Polyurethanharzes. Vorzugsweise liegen
die Mengen zwischen 50 und 70 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt werden
45 55 bis 65 Gew.-%.

45

35

50

55

5 Zur Herstellung des Polyurethans werden Polyesterpolyole mit einem
10 Molekulargewicht zwischen 500 und 5000 eingesetzt. Bevorzugt werden
Molekulargewichte zwischen 1000 und 3500.

15 Zusätzlich zu den Polyesterdiolen können die Polyurethanharze weitere
10 organische Komponenten mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen
enthalten. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Diole und Triole, Thiole
und/oder Amine oder Gemische dieser Stoffe. Die Komponenten, die zur
20 Synthese der Polyesterkomponente eingesetzt werden, können auch als
separate Komponenten hier zum Einsatz kommen. D.h., als zusätzliche
15 organische Komponente in dem Polyurethan kommen auch Di- oder
Trialkohole, wie z.B. Neopentylglykol oder 1,6-Hexandiol in Betracht.

25 Das Molekulargewicht der eingesetzten Diole und/oder Triole in dem
Polyurethanharz liegt zwischen 0 und 20 Gew.-%. Bevorzugt werden 1 bis 6
20 Gew.-%.

30 Das Polyurethanharz enthält ferner Polyisocyanate, insbesondere
Diisocyanate. Die Isocyanate liegen zwischen 5 und 40 Gew.-% bezogen auf
die Polyurethanmasse. Besonders bevorzugt werden 10 bis 30 Gew.-% und
25 ganz besonders 10 bis 20 Gew.-%. Zur Herstellung des Polyurethans wird
schließlich ein monofunktionaler Polyether eingesetzt.

35 In einer zweiten Variante wird ein nicht-ionischer Stabilisator hergestellt, in
dem vorzugsweise ein monofunktionaler Polyether mit einem Diisocyanat zur
40 Reaktion gebracht wird. Das entstandene Reaktionsprodukt wird sodann mit
einer Komponente umgesetzt, die wenigstens eine aktive Amingruppe und
wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen enthält.

45 In einer besonderen Ausführungsform umfaßt das Polyurethan eine
35 Reaktionsprodukt aus:

1. Einem Polyesterpolyol, welches seinerseits ein Reaktionsprodukt aus einer

- 5 Carbonsäure mit wenigstens zwei Carboxylgruppen und einer Komponente
mit
10 wenigstens zwei Hydroxylgruppen,
2. wenigstens einer niedermolekularen Komponente mit wenigstens zwei
Hydroxylgruppen,
15 3. wenigstens einer polyisocyanathaltigen Komponente,
4. einem nicht-ionischen Stabilisator, hergestellt durch Reaktion eines
monofunktionalen Ethers mit einem Polyisocyanat und anschließender
Umsetzung des erhaltenen Reaktionsprodukts mit einer Komponente, die
20 wenigstens eine aktive Amin- und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen
15 enthält.

In einer vierten Variante umfaßt das Polyurethan ein Reaktionsprodukt aus

- 25 1. einem Polyesterpolyol,
2. wenigstens einem niedermolekularen Diol oder Triol,
20 3. einem Polyisocyanat,
4. einem Trihydroxygruppen enthaltenden Monomer,
30 5. einem monofunktionalen Hydroxygruppen enthaltenden Polyether.

Die Polyester werden synthetisiert mit dem oben beschriebenen
25 Carboxylsäurekomponenten und einem Überschuß an Polyolen. Der
Überschuß an Polyolen wird so gewählt, daß vorzugsweise endständige
35 Hydroxylgruppen entstehen. Die Polyole haben vorzugsweise eine
Hydroxylfunktionalität von wenigstens zwei.

- 40 30 Das Polyesterharz besteht vorzugsweise aus einem oder mehreren Polyolen,
vorzugsweise aus einem Diol. Vorzugsweise eingesetzte Diole sind
Alkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol und
Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol oder andere Glykole, wie Bisphenol-A,
45 Cyclohexandimethanol, Caprolactondiol, hydroxyalkyliertes Bisphenol und
35 ähnliche Verbindungen.

Die niedermolekularen vorzugsweise erfindungsgemäß eingesetzten Diole sind aus dem Stand der Technik bekannt. Hierzu zählen aliphatische Diole, vorzugsweise Alkylpolyole mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind 1,4-Butandiol, cycloaliphatische Diole, wie 1,2-Cyclohexandiol und Cyclohexandimethanol.

Als organische Polyisocyanate kommen erfindungsgemäß vorzugsweise solche in Betracht, die wenigstens zwei Isocyanatgruppen umfassen. Insbesondere werden die Isocyanate bevorzugt, z.B. p-Phenylendiisocyanate, Biphenyl 4,4'-Diisocyanate, Toluoldiisocyanate, 3,3'-Dimethyl-4,4-Biphenylendiisocyanate, 1,4-Tetramethylendiisocyanate, 1,6-Hexamethylendiisocyanate, 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-Diisocyanate, Methylen-bis-(phenylisocyanate), 1,5-Naphthalendiisocyanate, Bis(isocyanatoethylfumarate), Isophorondiisocyanate und Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanate).

Neben den genannten Diisocyanaten werden auch andere multifunktionale Isocyanate verwendet. Beispiele sind 1,2,4-Benzotriisocyanate und Polymethylenpolyphenylisocyanate.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von aliphatischen Diisocyanaten, z.B. 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,4-Butylendiisocyanat, Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanat), Isophorondiisocyanat und 2,4-Toluoldiisocyanat.

Längerkettige Polyurethanharze können erhalten werden durch Kettenverlängerung mit diol- und/oder triolgruppenenthaltenden Komponenten. Besonders bevorzugt werden Kettenverlängerungsmittel mit wenigstens zwei aktiven Hydroxengruppen, z.B. Diolen, Thiolen, Diaminen oder Gemischen dieser Stoffe, z.B. Alkanolaminen, Aminoalkylmercaptanen, Hydroxyalkylmercaptanen und ähnlichen Verbindungen.

5 Beispiele für als Kettenverlängerungsmittel eingesetzte Diole sind 1,6-Hexandiol, Cyclohexandimethylol und 1,4-Butandiol. Ein besonders bevorzugtes Diol ist Neopentylglykol.

Die einsetzbaren Polyether sind vorzugsweise mono- oder difunktionelle Polyether. Zu den monofunktionellen zählen beispielsweise solche, hergestellt werden durch Polymerisation von Ethylenoxiden, Propylenoxiden oder Gemischen hiervon.

Das beschriebene Polyurethanprodukt und ebenso die weiteren Verdicker und Dispergiermittel, die in B enthalten sind, können mit herkömmlichen Vernetzern vermischt werden. Hierzu zählen vorzugsweise Aminoplastharze, z.B. Melaminharze. Ebenso können Kondensationsprodukte anderer Amine und Amide eingesetzt werden, z.B. Aldehydkondensate von Triazinen, Diazinen, Triazolen, Guanidinen, Guanaminen oder alkyl- und arylsubstituierte Derivate solcher Komponenten. Einige Beispiele solcher Komponenten sind N,N'-Dimethylharnstoff, Dicyandiamide, 2-Chloro-4,6-Diamino-1,3,5-Triazine, 6-Methyl-2,4-Diamino-1,3,5-Triazine, 3,5-Diamino-Triazole, Triaminopyrimidine, 2-Mercapto-4,6-Diaminopyrimidine, 2,4,6-Triethyltriamino-1,3,5-Triazine und ähnliche Stoffe.

Als Aldehyd kommen vorzugsweise Formaldehyde in Betracht. Ebenso können Acetaldehyde, Crotonaldehyde, Acrolein, Benzaldehyde, Furfural zum Einsatz kommen.

Die Amin-Aldehydkondensationsprodukte können Methylol- oder ähnliche Alkoholgruppen enthalten. Beispiele für einsetzbare Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Benzylalkohol und aromatische Alkohole, cyclische Alkohole, wie Cyclohexanol, Monoether oder Glykole sowie substituierte Alkohole, z.B. 3-Chloropropanol.

5 Neben den genannten Isocyanaten können auch blockierte Polyisocyanate
10 als Vernetzungsmittel eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise
organische Polyisocyanate wie Trimethylen-, Tetramethylen-, Hexamethylen-,
1,2-Propylen-, 1,2-Butylen und 2,3-Butylen-Diisocyanate. Ebenso sind
15 einsetzbare Cycloalkenkomponenten wie 1,3-Cyclopentan-, 1,4-Cyclohexan-
und 1,2-Cyclohexandiisocyanate. Ferner sind aromatische Komponenten wie
Phenyl-, p-Phenyl-, 4,4'-Diphenyl-, 1,5-Naphthalen und 1,4-
Naphthalendiisocyanate verwendbar. Darüber hinaus kommen aliphatisch-
20 aromatische Komponenten wie 4,4'-Diphenylmethan, 2,4- oder 2,6- Tolylen
oder Gemische hiervon, 4,4'-Toluidin und 1,4 Xylylendiisocyanate in Betracht.
15 Weitere Beispiele sind kernsubstituierte aromatische Komponenten wie 4,4'-
Diphenyletherdiisocyanate und Chlordiphenylendiisocyanate. Einsetzbare
Triisocyanate sind Triphenylmethan-4,4', 4''-Triisocyanate, 1,3,5-
25 Triisocyanatbenzene und 2,4,6-Triisocyanattoluol. Verwendbare
Tetraisocyanate sind schließlich 4,4'-Diphenyl-dimethylmethan, 2,2'-, 5,5'-
20 Tetraisocyanate.

30 Als Blockierungsmittel können aliphatische, cycloaliphatische aromatische
Alkylmonoalkohole eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise Methyl-,
Ethyl-, Chlorethyl-, Propyl-, Butyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl 3,3,5-
25 Trimethylhexanol, Decyl- und Lauryl-Alkohole. Als phenolische Komponenten
sind z.B. Phenole oder substituierte Phenole verwendbar. Beispiele hierfür
35 sind Kresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorphenol, Ethylphenol, 1-Butylphenol
und 2,5-Di-t-Butyl-4-Hydroxytoluol.

40 Weitere geeignete Blockierungsmittel sind tertiäre Hydroxylamine, z.B.
Diethylethanolamin und Oxime, wie Methylethylketonoxim, Acetonoxim und
Cyclohexanonoxim. Bei der Auswahl ist jedoch darauf zu achten, daß keine
nennenswerten Kondensationsprodukte während der thermischen
45 Folgeschritte entstehen dürfen, wenn diese nicht entweichen können (z.B. in
35 der Spritzgußform oder unter einer Schutzfolie).

Die beschriebenen Vernetzungsmittel sind in den UV-härtbaren Pulverlackdispersionen in solchen Mengen vorhanden, daß eine ausreichende Vernetzung der Dispergier- und Verdickungsmitteln erreicht wird, das sind 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-%. Möglich und bevorzugt sind auch die Dispergiemittel und Verdicker, die Gruppen aufweisen, über die sie fotochemisch vernetzbar sind, z.B. Polyurethanverdicker oder Dispergiemittel, die unter Mitverwendung ungesättigte Verbindungen wie Hydroxy- oder Aminofunktioneller (Meth)acrylat erhalten werden, oder ionisch funktionalisierte UV-härtbare Bindemittel laut DE 4413436/DE 19600147.

Das erhaltene Polyurethan und ein zu dessen Vernetzung geeignetes Vernetzungsmittel kann in der Powderslurry als Verdichter, bzw. Dispergiemittel, mit einem Anteil von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% vorhanden sein.

Aus den Komponenten A und B kann durch Naßvermahlung oder durch Einrühren von trocken vermahlenem Pulverlack die wäßrige Pulverklarlackdispersion hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung.

Nach der Dispergierung der Komponente A in der Komponente B wird ggf. vermahlen, der pH-Wert auf 4,0 bis 7,0, vorzugsweise 5,5 bis 6,5 eingestellt und filtriert.

Die mittlere Korngröße liegt zwischen 1 und 200 µm, vorzugsweise unter 20 µm, besonders bevorzugt bei 3 bis 10 µm. Der Festkörpergehalt der wäßrigen Pulverklarlackdispersion liegt zwischen 15 und 50 %.

Der Dispersion können vor oder nach der Naßvermahlung bzw. dem Eintragen des trockenen Pulverlackes in das Wasser 0 bis 5 Gew.% eines Entschäumergemisches, eines Ammonium und/oder Alkalisalzes, eines

5

24

10

15

5 Dispergierhilfsmittels, Netzmittels und/oder Verdickergemisches sowie der
anderen Additive zugesetzt werden. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß
Entschäumer, Dispergierhilfs-, Netz- und/oder Verdickungsmittel zunächst in
Wasser dispergiert. Dann werden kleine Portionen des Pulverlackes
eingeführt. Anschließend werden noch einmal Entschäumer, Dispergierhilfs-,
10 Verdickungs- und Netzmittel eindispersiert. Abschließend werden nochmals
in kleinen Portionen Pulverlacke eingeführt.

20

Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt erfindungsgemäß vorzugsweise mit
Ammoniak oder Aminen. Der pH-Wert kann hierbei zunächst ansteigen, daß
15 eine stark basische Dispersion entsteht. Der pH-Wert fällt jedoch innerhalb
mehrerer Stunden oder Tage wieder auf die oben angeführten Werte.

25

30

Eine andere Variante zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverlack-
Dispersion besteht darin, daß eine flüssige Schmelze der Bindemittel und
Verletztter sowie ggf. der Zusatzstoffe c) der Komponente A gemischt, in eine
Emulgiervorrichtung vorzugsweise unter Zusatz von Wasser und
Stabilisatoren gegeben, die erhaltene Emulsion abgekühlt und filtriert
werden.

35

25 Als Material für die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks, die ggf. sich
zwischen Folie und Pulverlacksschicht befinden kann, eignen sich alle derzeit
existenten Lacksysteme.

40

45

Insbesondere kann jeder für die konventionelle Lackierung von
30 Automobilkarosserien geeignete Basislack verwendet werden. Voraussetzung
ist allerdings eine gute Flexibilität des ausgehärteten Lacks, ohne daß die
Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion verlorengeht. Derartige
Lacke sind dem Fachmann gut bekannt. Sie enthalten im wesentlichen ein
polymeres Bindemittel, ggf. ein Vernetzungsmittel sowie ein Pigment oder
45 eine Mischung aus Pigmenten.

50

55

5 Der erfindungsgemäß einsetzbare Basislack kann als Bindemittel
10 beispielsweise ein Polyesterharz, ein Polyurethanharz oder ein
Polyacrylatharz oder eine Mischung aus solchen Bindemitteln enthalten.

15 Im einzelnen kann der Flüssiglack ferner Rheologiemittel sowie sonstige
Lackhilfsstoffe aufweisen. Selbstverständlich können auch Pigmente
jeglicher Art, beispielsweise Farbpigmente wie Azopigmente,
20 Phthalocyaninpigmente, Carbonylpigmente, Dioxazinpigmente, Titandioxid,
Farbruß, Eisenoxide und Chrom- bzw. Kobalddioxide, oder Effektpigmente wie
15 Metallplättchenpigmente, insbesondere Aluminiumplättchenpigmente und
Perlglanzpigmente eingebaut sein und/oder flüssigkristalline Polymere.

Weiterhin können die eingesetzten Flüssiglacke ggf. noch übliche
Hilfsmittel, Additive, geeignete Lichtschutzmittel (z.B. HALS-Verbindungen,
30 Benzotriazole, Oxalanilid u.ä.), Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren,
Mattierungsmittel, Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel,
z.B. Cellulose-Derivate, oder andere, in Basislacken üblicherweise
eingesetzten Additive enthalten. Diese üblichen Hilfsmittel und/oder Additive
35 werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis
25 9 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne
Pigmente und ohne Füllstoffe, eingesetzt.

40 Schließlich kann der Flüssiglack auch haftungsvermittelnde Agentien
enthalten, damit die Verbindung zwischen Folien und Pulverlack verbessert
30 wird. Hierfür kommen insbesondere funktionelle Silane,
45 (Übergangs)Metallkomplexe und -alkoholate, Polyamine, -halogenierte
und/oder polar modifizierte Polyolefine (z.B. gem. der EP 0 755 422) sowie
anphiphile Blockcopolymere in Betracht.

5

Voraussetzung ist allerdings auch hier eine gute Flexibilität des ausgehärteten Lacks, ohne daß die Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion verlorengeht. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt.

- 10
- 15
- 10 Als Vernetzungsmittel kann der Basislack ein Aminoplastharz, ein Polyisocyanatharz, ein Carboxylgruppen enthaltendes Vernetzungsmittel oder eine Mischung aus solchen Vernetzungsmitteln enthalten.

- 20
- 15 Daneben kommen auch Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine in Betracht. Ebenso können Derivate hiervon zum Einsatz kommen. Vorzugsweise können Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine eingesetzt werden, wie sie in der US-PS 5084541 beschrieben sind.

- 25
- 30
- 20 Die Trockenfilmschichtdicke der applizierten Flüssiglackschicht sollte zwischen 15 und 200 µm, vorzugsweise zwischen 50 und 100 µm betragen.

- 35
- 25 Die Trockenfilmschichtdicke der applizierten Schicht auf Basis von Pulverlack oder von Pulverlackdispersionen sollte zwischen 30 und 200 µm, vorzugsweise zwischen 50 und 100 µm betragen.

- 40
- 45
- 30 Sofern die erfindungsgemäße mit den beschriebenen Lacken beschichtete Folie zur Verwendung für Fahrzeugkarosserien eingesetzt wird und hierfür zusätzlich mit einer Füllerszusammensetzung lackiert werden soll, können vorzugsweise zur Lackierung von Automobilkarosserien geeignete Füllerszusammensetzungen verwendet werden. Auch hier muß eine für die Erfindungszwecke ausreichende Flexibilität vorhanden sein. Diese kann erfindungsgemäß über den Vernetzungsgrad gesteuert werden.

50

55

- 5 Die auf diese Weise erhaltene Füllerschicht hat im wesentlichen drei
10 Aufgaben: Zum einen soll sie die Unebenheiten ausgleichen und zum
anderen die Steinschlagbeständigkeit der Gesamtlackierung verbessern.
Außerdem dient der Füller der Haftungsvermittlung zwischen Folienkunststoff
15 und Lackaufbau. Zu diesem Zweck kann der Füller die im Zusammenhang
20 mit den Flüssiglack genannten haftungsvermittelnden Agentien enthalten. Die
Füllerzusammensetzungen können im wesentlichen aus einem Bindemittel,
einem Vernetzungsmittel, Pigmenten und Füllstoffen sowie ggf. weiteren
Additiven, wie z.B. Vernetzungskatalysatoren und Verlaufshilfsmitteln
bestehen.
- 25 Die einsetzbaren Füllerzusammensetzungen können als Bindemittel
beispielsweise Epoxidharze, Polyesterharze, Polyurethanharze, Poly-
acrylatharze und Alkydharze oder Kombinationen aus solchen Harzen
enthalten. Als Vernetzungsmittel können die einsetzbaren Füllerzusammen-
setzungen Aminoplastharze, wie z.B. Melamin-Formaldehydharze, Amine,
30 Polyisocyanate und Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen enthalten.
Als Beispiele für Pigmente, die in den einsetzbaren
Füllerzusammensetzungen enthalten sein können, werden Titandioxid,
Phthalocyanine, Eisenoxide und Ruß genannt. Als Füllstoffe können die
Füllerzusammensetzungen beispielsweise Kalk oder Bariumsulfat enthalten.
- 35 25 Als Materialien für die zu beschichtende Trägerschicht eignen sich alle
thermoplastisch verformbaren Kunststoffe wie Polyolefine, Polyester,
Polyamid, Polyurethan, Polyacrylat, insbesondere Copolymere aus Acrylnitril,
Styrol, Acrylestern (z. B. Typen des LURAN und LURAN S.). Geeignet sind
40 natürlich auch Blends verschiedener Thermoplaste, z. B. aus Polycarbonat
und Polybutylenterephthalat. Ebenso kommen Gemische der genannten
45 Stoffe in Betracht. Die Foliendicke kann zwischen 10 und 1000 µm,
- 50
- 55

5 vorzugsweise 10 bis 500 μm , höchst bevorzugt 20 bis 250 μm , betragen und
10 richtet sich nur nach praktischen Aspekten für die Verarbeitung.

Neben den genannten Materialien können auch freitragende Lackfilme als
15 Trägerschicht dienen. Solche Lackschichten sind z. B. in der DE 195 35 934
20 beschrieben.

Auf die Schicht auf Basis der beschriebenen UV-Pulverlacke oder UV-
20 Pulverlackdispersionen kann eine transparente Kunststoffolie aufgetragen
werden. Im Prinzip können hier die Materialien eingesetzt werden, die auch
15 für die Trägerfolie geeignet sind. Aus Kostengründen werden Polyolefinfolien
25 derzeit bevorzugt.

Die erfindungsgemäß beschichteten Folien lassen sich zusammenrollen.
Daher können die Produkte in Form von Rollen angeboten und geliefert
30 werden. Aus diesem Grunde müssen die erfindungsgemäß eingesetzten
20 Lacke eine für das Zusammenrollen ausreichende Flexibilität aufweisen.

Es kann erfindungsgemäß vorgesehen sein, im unverarbeiteten Zustand der
35 Folie keinen geschlossenen Schichtfilm aus ihrem Pulverlack oder der
25 Pulverlackdispersion zu erzielen, sondern eine möglichst dichte Packung
von Materialteilchen mit mittleren Durchmessern kleiner 100 μm ,
40 vorzugsweise kleiner 15 μm , besonders bevorzugt kleiner 10 μm auf die Folie
oder auf eine mit einer pigmentierten Schicht auf Basis eines Flüssiglacks
versehene Folie zu applizieren. Nach der Applikation kann zunächst durch
45 30 Wärmezufuhr die Feuchtigkeit, insbesondere Wasser entfernt werden. D. h.
auf die Substrate aufgetragenen UV-Pulverlackdispersionen können vor der
UV-Härtung zunächst weitgehend vorgetrocknet werden. Dies kann bei

5 Raumtemperatur oder beschleunigt bei erhöhter Temperatur geschehen. In
10 der Regel kann die erhöhte Temperatur 40 bis 70°C, vorzugsweise 50 bis
65°C betragen. Das Vortrocknen kann für 2 bis 12 Minuten, vorzugsweise
15 weniger als 2 Minuten durchgeführt werden. Anschließend wird bevorzugt
10 mittels IR-Strahlung oder sonstiger Wärmezufuhr die Pulverschicht
geschmolzen. Hierbei werden die Pulverteile mindestens soweit miteinander
versintert (an den Berührungspunkten punktuell verklebt), daß die
beschichtete Folie problemlos aufwickelbar ist.

20 Demgemäß liegen die Partikel aus der Pulverlackdispersion oder den
15 Pulverlacken vorzugsweise in getrockneter, gesinterter, teilvernetzter – Form
vor.

30 Beim Verarbeiten kann die Folie auch bei Temperaturen unterhalb des
Schmelzpunktes der Teilchen verformt werden. Dabei können die miteinander
20 punktuell verklebten Teilchen an ihren Kontaktpunkten getrennt werden. Bei
lokal auftretenden starken Verformungen können dann auch makroskopische,
visuell wahrnehmbare Risse in der Schicht auftreten.

35 Da es sich in diesem Zustand noch um ein weitgehend unvernetztes Material
handelt können die Risse dann beim Aufschmelzen vor der UV-Vernetzung
25 durch das zerfließende Material geschlossen werden, beim Anwenden der
Folie zur Dekoration von thermoplastischen Kunststoffteilen geschieht das
vorzugsweise bereits in der Spritzgußform durch die warme Kunststoffmasse.
40 Bei anderen, z.B. im Falle metallischer Substrate erfolgt das Verfließen durch
Aussetzen von Infrarotlicht und/oder durch induktives Erwärmen und/oder
30 durch Einwirkung heißer Medien (z.B. Umluft).

45 Die Endhärtung des Materials erfolgt durch Einwirkung von energiereicher
Strahlung, bevorzugt durch UV-Licht. Die Polymeren können aber auch ohne
Fremdinitiatoren unter UV-Licht selbstvernetzend sein; Beispiele solcher UV-

5 härtere Polymeren werden z.B. genannt in US 5,558,911 oder DE 196 00
10 147 A1 oder DE 197 01 124. Die Aushärtung mit energiereicher Strahlung
erfolgt zweckmäßig in der Schmelze bei erhöhter Temperatur, kann aber
15 auch in die abkühlende oder abgekühlte Schicht erfolgen, mit dann aber
verringerte Reaktivität. Auch eine Härtung ohne Fotoinitiatoren mit
20 Elektronenstrahlung ist möglich.

Die Folien können im Prinzip auch auf alle Formteilrohlinge, vorzugsweise
20 Metallbleche, die zur Herstellung von Fahrzeugkarosserien, von Anbauteilen
für Fahrzeugkarosserien, von Haushaltsgeräten, z.B. Kühlschränken,
15 Waschmaschinen, Geschirrspülmaschinen geeignet sind, aufgebracht
werden. Vorwiegend werden die Folien auf vorbehandelte Metallbleche
25 aufgebracht. Diese können beispielsweise durch Phosphatierung und/oder
Chromatierung vorbehandelt sein.

30 Die wie oben beschrieben hergestellten beschichteten Folien können auf die
Oberfläche eines Formteilrohlinges, d.h. eines noch nicht verformten
Substrats, vorzugsweise Metallblech, laminiert werden. Hierbei kann
zunächst die Folie auf das nicht verformte Substrat laminiert, anschließend
35 verformt, schließlich verfilmt und gehärtet werden.

25 Die Haftung zur zu beschichtenden Oberfläche kann auf unterschiedliche
Weise bewerkstelligt werden. Eine Möglichkeit besteht beispielsweise darin,
40 daß Folien, die haftungsvermittelnde Gruppen, wie z.B. Urethangruppen,
Säureanhydridgruppen oder Carboxylgruppen aufweisen oder Folien, die
30 durch Coextrusion mit einem haftungsvermittelnden Gruppen aufweisenden
Polymer mit haftungsvermittelnden Gruppen versehen worden sind,
45 eingesetzt werden. Die Haftung zwischen der Folie und der zu
beschichtenden Oberfläche kann auch durch Verwendung eines Klebstoffes
50

5

31

10

5 erreicht werden. Hierbei können sowohl bei Raumtemperatur feste als auch
bei Raumtemperatur flüssige Klebstoffe zum Einsatz kommen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

10

Ausführungsbeispiele

15

1.1 UV-covernetzbares Polyacrylschutzkolloid mit acrylischen Doppelbindungen:

- 10 In einem Rührkolben mit Zulauf und Rückflußkühler werden unter einem leichten Stickstoffstrom vorgelegt

Vorlage

20

144 T Zulauf 1

50 T Zulauf 2

- 15 136 T Butanon-2

Zulauf 1

25

460 T Butylmethacrylat

160 T Methylmethacrylat

180 T Acrylsäure

- 20 Zulauf 2

30

21,3 T t-Butylpivalat (75%ig)

240 T Butanon-2

Zulauf 3

35

- 25 128 T Glycidylmethacrylat

3 T Triphenylphosphin

Zulauf 4

80 T Ammoniak 25%ig

1200 T Wasser

40

- 30 Fahrweise

45

Vorlage auf Rückfluß (ca. 80°C) heizen, Zulauf 2 starten und in 3 Stunden zudosieren, 15 Minuten nach Zulauf 2-Beginn; Rest von Zulauf 2 starten und in 3,5 Stunden zudosieren. Nach Zulaufende 2 Std. weiter bei Rückfluß halten, auf 60°C kühlen und Zufluß 3 zugeben und wieder auf Rückfluß erwärmen. 2 Std. bei Rückfluß halten, auf 60°C kühlen und den Rückflußkühler gegen einen Destillationsaufsatz austauschen, dann bei

50

55

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 5 Normaldruck bis zu einer Innentemperatur von 130°C heizen und das Lösemittel abdestillieren. Es werden 345 T Destillat erhalten. Im Kolben resultiert eine viskose Polymerschmelze. Es wird auf ca. 100°C gekühlt und mit Zulauf 4 begonnen. Nachdem ca. 30% des Zulaufs eingerührt sind wird die Heizung entfernt und der Restzulauf bei dann sinkender Temperatur eingerührt und bis zur Abkühlung auf Raumtemperatur weitergerührt. Es resultiert eine viskose, leicht trübe Harzlösung.

1.2 UV-covernetzbares Polyacrylschutzkolloid ohne acrylsche Doppelbindungen:

In einem Rührkolben mit Zulauf und Rückflußkühler werden unter einem leichte Stickstoffstrom vorgelegt

Vorlage

400 T Isobutanol

Zulauf 1

570 T Methylmethacrylat

180 T Styrol

50 T 2-Ethylhexylacrylat

50 T Acrylsäure

150 T 4-Hydroxybenzophenonacrylat

20T tert.-Butylperoctoat

Zulauf 2

20 T tert.-Butylperoctoat

80 T Isobutanol

Zulauf 3

40 T Ammoniak 25%ig

5 900 T Wasser

Fahrweise

Vorlage auf Rückfluß (ca. 105 bis 108°C) heizen, Zulauf 1 in 2,5 Stunden und Zulauf 2 in 3 Stunden zudosieren. Nach Zulaufende 2 Std. weiter bei Rückfluß halten, auf 60°C kühlen und den Rückflußkühler gegen einen Destillationsaufsatz austauschen, dann zunächst bei Normaldruck und dann unter leichtem Vakuum bis zu einer Innentemperatur von 130°C heizen und das Lösemittel abdestillieren. Es werden 420 T Destillat erhalten. Im Kolben resultiert eine viskose Polymerschmelze. Es wird auf ca. 100°C gekühlt und mit Zulauf 4 begonnen. Nachdem ca. 30% des Zulaufs eingerührt sind wird die Heizung entfernt und der Restzulauf bei dann sinkender Temperatur eingerührt und bis zur Abkühlung auf Raumtemperatur weitergeführt. Es resultiert eine viskose leicht trübe Harzlösung.

2.1 Herstellung eines UV-Pulverlack-Acrylatharzes

400 T Isobutanol

werden unter Stickstoff vorgelegt und auf Rückfluß erhitzt; unter Rühren werden dann bei ca. 105 bis 108°C innerhalb einer Stunde mit gleichbleibender Geschwindigkeit zugefahren eine Mischung von

270 T Methymethacrylat

300 T Dicyclopentadienolacrylat

200 T Styrol

50 T 2-Ethylhexylacrylat

30 T Acrylsäure

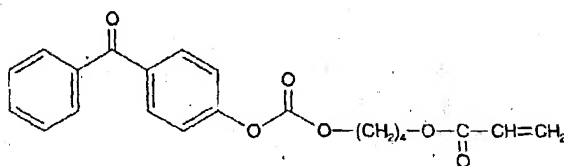
150 T Verbindung der Formel A)

30 T tert.-Butylperoctoat

20 Min. nach Zulaufenden werden weitere 20 T tert.-Butylperoctoat innerhalb 15 Min. zugegeben und dann noch 3 Stunden weiterpolymerisiert. Aus der

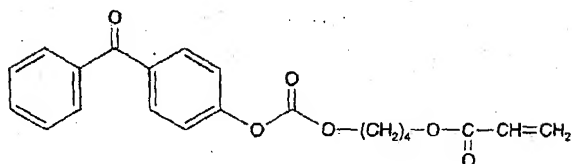
5 viskosen Harzlösung wurde unter Vakuum dann der Hauptteil des Lösemittels
10 bis auf eine mit Aluminiumfolie ausgelegte Porzellanschale ausgegossen und
im Vakuumschrank bei ca. 80°C 48 Stunden getrocknet. Das resultierende
15 spröde Harz wurde von den Folien abgeklopft und grob zerkleinert.

10 A)



2.2 Herstellung eines UV-Pulverlack-Polyesters

2.2.1 Vorstufe 1



In einem Rührkolben mit Heizung und Rückflußkühler werden eingewogen

661,10 g Dicyclopentadien (5,0 Mol)

490,30 g Maleinsäureanhydrid (5,0 Mol)

Die Mischung wird unter einem leichten Stickstoffstrom auf 125°C erhitzt und dann über einen Tropftrichter in einer Stunde

95,00 g Wasser (5,0 Mol + 5 g)

zugegeben. Es wird bei 125°C eine Stunde nachreagieren lassen. Es bildet sich eine Monocarbonsäure laut Formel.

5 2.2.2 UV-Pulverlack-Polyester mit Strukturen laut Formel 2.2.1

In einem Rührkolben mit Heizung und Destillieraufsatz werden eingewogen

240,00 g Dicyclohexanolpropan (1 Mol)
236,00 g Hexandiol 1,6 (2 Mol)
194,00 g Dimethylterephthalat (1 Mol)
0,67 g Zinnacetat

Es wird unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 120°C aufgeheizt.
Dann wird in 3 Stunden die Temperatur in 3 Std. stufenweise auf 190°C erhöht, dabei wird das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.

Der Kolbeninhalt wird auf 90°C abgekühlt und dann werden dazugegeben

516,80 g Vorstufe 1 (2 Mol)
116,00 g Fumarsäure (1 Mol)
4,00 g Dibutylzinndilaurat
0,50 g Hydrochinon

Es wird unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 130°C aufgeheizt.
Dann wird in 6 Std. die Temperatur allmählich auf 190°C erhöht, dabei wird das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.
Es wird ein Harz erhalten mit einer Säurezahl von 17, das beim Abkühlen erstarrt und nach dem Mahlen nicht verbackende Pulver ergibt.

3. Herstellung von UV-Pulverlacken

3.1 Herstellung eines Polyacrylatharz-UV-Pulverlackes

450 T Acrylatharz laut 2.1
1,0 T Tinuvin 144 (HALS)

- 5 4,5 T Additol XL 490 (Verlaufsmittel) und
10 1,5 T Benzoin (Entgasungsmittel) werden innig auf einem Henschel-
Fluidmischer vermischt, auf einem BUSS PLK 46 Extruder extrudiert, auf
15 einer Hosohawa ACM 2-Mühle vermahlen und über ein 125 µm Sieb
abgesiebt.

10

3.2 Herstellung eines Polyester-UV-Pulverlackes

- 20 450 T Polyester laut 2.2
15 1,0 T Tinuvin 144 (HALS)
4,5 T Additol XL 490 (Verlaufsmittel) und
1,5 T Benzoin (Entgasungsmittel)
25 13,5 T Irgacure 184 (Fotoinitiator, Ciba) werden innig auf einem Henschel-
Fluidmischer vermischt, auf einem BUSS PLK 46 Extruder extrudiert, auf
20 einer Hosohawa ACM 2-Mühle vermahlen und über ein 125 µm Sieb
abgesiebt.

30

4. Herstellung von UV-Pulverlackdispersionen (UV-powder slurrys)

25

4.1 Herstellung einer Polyacrylat-UV-Pulverlackdispersion

- 35 500,0 T entsalztes Wasser
00,8 T Troykyd D 777 (Entschäumer)
00,8 T Orotan 731 K (Dispergierhilfsmittel)
40 00,5 T Surfinol TMN 6 (Netzmittel)
25,0 T RM8 (Polyurethanverdicker, Rohm & Haas)
70,0 T UV-covernetzbares Polyacrylatschutzkolloid lat 1.1 werden unter
einem schnellaufenden Rührer vermischt, dann werden in Portionen

45

- 35 250 T des UV-Pulverlackes laut 3.1 eingerührt.

50

55

- 5 Die erhaltene Dispersion wird dann in einer Laborrührwerkskugelmühle
10 solange gemahlen bis eine durchschnittliche Teilchengröße von 4 µm erreicht
ist. Danach wird durch eine 50 µm Filter filtriert.

15 10 **4.1 Herstellung einer Polyester-UV-Pulverlackdispersion**

- 500 T entsalztes Wasser
0,6 T Troykyd D777 (Entschäumer)
20 0,6 T Orotan 731 K (Dispergierhilfsmittel)
15 0,2 T Surfinol TMN 6 (Netzmittel)
25 T RM8 (Polyurethanverdicker, Rohm & Haas)
85 T UV-covernetzbares Polyacrylschutzkolloid laut 1.2
werden unter einem schnelllaufenden Rührer vermischt, dann werden
200 T des UV-Pulverlackes laut 3.2 eingerührt.
20 Die erhaltene Dispersion wurde dann in einer Laborrührwerkskugelmühle
solange gemahlen bis eine durchschnittliche Teilchengröße von 6 µm
30 erreicht war. Danach wurde durch eine 50 µm Filter filtriert.

35 25 **5. Applikation und Prüfung**

35 **5.1 Herstellung der Basisfolien**

- Als Basis dienen Folien aus Acrylnitril- Styrol-Acylester (Luran S 797, BASF
AG) die mit einem handelsüblichen Wasserbasislack für Automobile mit einer
40 Walze beschichtet und durch Passieren eines segmentierten
30 Konvektionsofens mit erwärmter Luft eines Temperaturgradienten von 40°C
bis 100°C und einer Dauer von 2 Minuten so getrocknet wurde, daß auf den
Folien ein klebfreier aber weitgehend unvernetzter Film mit einer Schichtdicke
45 von ca. 50 µm resultierte.

35

50

55

5.2 Beschichtung der Basisfolien mit erfindungsgemäßen UV-Pulverlacken bzw. UV-Pulverlackdispersionen

Auf die Basisfolien wurden die Pulverlacke mit einem Sieb von Maschenweite 100 µm so aufgestreut, daß Endschichtdicken von ca. 60 µm erhalten werden. Die UV-Pulverlack-Dispersionen wurden mit einer Walze aufgerakelt. Die punktuelle Verklebung der UV-Lack-Pulver und das Abtrocknen des Wassers und anschließende punktuelle Verkleben der nach den Abtrocknen des Wassers aus den UV-Pulverlack-Dispersionen resultierenden Pulverbeläge erfolgte durch Passieren eines segmentierten Konvektionsofens mit erwärmter Luft eines Temperaturgradienten von 40°C bis 100°C und einer Dauer von 3 Minuten bei Pulveraufträgen und 7 Minuten bei den UV-Pulverlack-Dispersionen;

Es resultieren klebfreie, weißliche Beläge von versinterten Pulvern die soweit abriebfest und verklebt waren, daß die Folien ohne daß die Beläge abgelöst oder abgerieben werden konnten mit einem Pappträger mit einem Durchmesser von 10 cm aufgerollt werden konnten. Dabei wurden keine makroskopischen Risse in den Belägen beobachtet. Bei Durchmessern der Träger unter 10 cm wurden zunehmend makroskopisch erkennbare Risse in den Belägen beobachtet.

5.3 Aushärtung der Beschichtungen aus erfindungsgemäßen UV-Pulverlacken bzw. UV-Pulverlackdispersionen

Folienstücke laut 5.1 wurden auf eine glatte Glasplatte gelegt wobei sie weitgehend plan auflagen. Die Folien wurden sodann mit einer IR-Lampe aus 30 cm Abstand für 90 Sekunden bestrahlt. Die Oberflächentemperatur der Folie erreicht dabei ca. 120 °C und die vorher weißlichen Pulverbeläge zerfließen zu klaren glatt verlaufenen Schmelzen. Unterschiede zwischen Belägen, die vorher makroskopisch erkennbare Risse aufwiesen und solchen ohne diese Risse, waren nach der Schmelze nicht zu erkennen.

5

41

10

5 Nach dem Schmelzen wurde die IR-Lampe zur Seite geschwenkt und der Verschußschieber einer über den Folien angebrachten eingeschalteten UV-Quecksilberdampf Lampe mit einem Emissionsmaximum bei ca 365 nm für 90 Sekunden geöffnet. Die Temperatur der Beläge sank dabei auf ca. 115 ° C ab. Es resultierten harte, glänzende, kratzfeste Beschichtungen die nach 50

15

10 Hüben mit einem mit Methylethylketon angefeuchteten Wattebausch keinen Angriff zeigten.

20

15

25

20

30

25

35

40

30

45

35

50

55

Claims

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Patentansprüche

1. Folie umfassend wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht, **dadurch gekennzeichnet, daß** wenigstens eine strahlenhärtbare Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist
2. Folie nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Pulverlack bzw. das Polymer des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion einen Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 120°C, aufweisen.
3. Folie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion in Form einer gesinterten, teilvernetzten und/oder getrockneten Schicht vorliegen.
4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion mittels ultravioletter Strahlung, Infrarotstrahlung oder Elektronenstrahlen härtbar sind.
5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie wenigstens eine Schicht auf der Basis eines Flüssiglacks aufweist.
6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mit den Lacken zu beschichtende Trägerschicht ein Kunststoff,

5

43

10

5 vorzugsweise eine thermoplastisch formbarer Kunststoff, oder ein freitragender Lackfilm ist.

15

7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie wenigstens eine Schicht aus einer Füllerzusammensetzung aufweist.

10

20

8. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** auf die Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion eine abziehbare Folie aufgebracht ist.

15

25

9. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß**
- die Trägerschicht eine Dicke von 10 bis 1000 µm, vorzugsweise 10 bis 500 µm aufweist

30

20 - die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks eine Dicke 15 bis 200 µm, vorzugsweise 50 bis 100 µm aufweist und

35

- die Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion eine Dicke von 30 bis 200 µm, vorzugsweise 50 bis 100 µm aufweist.

25

40

10. Verfahren zur Herstellung der beschichteten Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** auf die Trägerschicht oder auf die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks ein Pulverlack oder eine Pulverlackdispersion aufgebracht wird, der Pulverlack angesintert oder die Pulverlackdispersion getrocknet wird und ggf. eine abziehbare Folie aufgebracht wird.

45

30

50

55

5

44

10

- 5 11. Formteile, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie mit einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9 beschichtet sind.

15

- 10 12. Verfahren zur Beschichtung von Formteilen, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 aufgetragen wird und anschließend die Schicht auf Basis des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion vernetzt wird, wobei die Vernetzung vorzugsweise durch Wärmezufuhr oder Strahlung erfolgt.

20

- 15 13. Verwendung der Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Beschichtung von Formteilen, vorzugsweise Fahrzeugkarosserien und Haushaltsgeräten.

25

30

35

40

45

50

55

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PLI/EP 99/05181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J/04 C09D5/03 //B60R13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C09D B29C B60R

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 338 221 A (ALKOR KUNSTSTOFFE) 25 October 1989 (1989-10-25) claims 1-5,13; figures 1,2 ---	1-4,6,7, 10
X	DE 196 28 966 C (DAIMLER-BENZ) 18 December 1997 (1997-12-18) cited in the application abstract column 1, line 55 -column 2, line 3; figure 1 ---	1,3,6, 11-13
X	DE 196 33 959 A (TOYODA GOSEI CO.) 27 February 1997 (1997-02-27) cited in the application abstract page 3, line 49-68 page 4, line 18-22 page 4, line 63; figures 2A-2C,3 ---	1-4,6, 11-13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 November 1999

Date of mailing of the international search report

17/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PLI/EP 99/05181

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 844 286 A (MORTON INTERN.) 27 May 1998 (1998-05-27) abstract page 12, line 11-14	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.

PL/EP 99/05181

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 338221 A	25-10-1989	DE 3812121 A AT 115162 T DE 58908714 D	26-10-1989 15-12-1994 19-01-1995
DE 19628966 C	18-12-1997	DE 19654918 A EP 0819520 A EP 0819516 A JP 10080665 A US 5912081 A	22-01-1998 21-01-1998 21-01-1998 31-03-1998 15-06-1999
DE 19633959 A	27-02-1997	JP 9057792 A US 5833916 A	04-03-1997 10-11-1998
EP 844286 A	27-05-1998	US 5922473 A CA 2225512 A	13-07-1999 26-06-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PLI/EP 99/05181

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08J7/04 C0905/03 //B60R13/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08J C09D B29C B60R		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 338 221 A (ALKOR KUNSTSTOFFE) 25. Oktober 1989 (1989-10-25) Ansprüche 1-5,13; Abbildungen 1,2	1-4,6,7, 10
X	DE 196 28 966 C (DAIMLER-BENZ) 18. Dezember 1997 (1997-12-18) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 55 -Spalte 2, Zeile 3; Abbildung 1	1,3,6, 11-13
X	DE 196 33 959 A (TOYODA GOSEI CO.) 27. Februar 1997 (1997-02-27) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 3, Zeile 49-68 Seite 4, Zeile 18-22 Seite 4, Zeile 63; Abbildungen 2A-2C,3	1-4,6, 11-13
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	
<input checked="" type="checkbox"/>	Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder als erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 9. November 1999		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 17/11/1999
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-73) 340-2040, Tx 31 651 epo nl Fax: (+31-73) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Girard, Y

Formblatt PCT/ISA/219 (Bar 2) (Juli 1997)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PLI/EP 99/05181

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	EP 0 844 286 A (MORTON INTERN.) 27. Mai 1998 (1998-05-27) Zusammenfassung Seite 12, Zeile 11-14	1

Formblatt PCT-ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1997)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung: in, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PLI/EP 99/05181

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 338221 A	25-10-1989	DE 3812121 A AT 115162 T DE 58908714 D	26-10-1989 15-12-1994 19-01-1995
DE 19628966 C	18-12-1997	DE 19654918 A EP 0819520 A EP 0819516 A JP 10080665 A US 5912081 A	22-01-1998 21-01-1998 21-01-1998 31-03-1998 15-06-1999
DE 19633959 A	27-02-1997	JP 9057792 A US 5833916 A	04-03-1997 10-11-1998
EP 844286 A	27-05-1998	US 5922473 A CA 2225512 A	13-07-1999 26-06-1998